

**Dauerhafte BN-Formtrennschichten für das Druckgießen von
Nichteisenmetallen**

Die Erfindung betrifft korrosionsbeständige, temperaturstabile,
5 dauerhafte, für den Druckguss von Nichteisenmetallen geeignete Formtrennschichten enthaltend Bornitrid sowie Schichten zur deren Herstellung, ein Verfahren zur Herstellung der Schichten, ein Verfahren zur Herstellung der Formtrennschichten und die Verwendung der Formtrennschichten.

10 Bornitrid ist ein seit langem bekannter Werkstoff, der von seiner Kristallstruktur her ähnlich aufgebaut ist wie Graphit. Wie Graphit weist er gegenüber vielen Substanzen, wie beispielsweise silikatischen Schmelzen oder auch
15 Metallschmelzen, eine geringe Benetzbarkeit auf. Daher gibt es viele Untersuchungen zu nicht anhaftenden Schichten auf der Basis von Bornitrid, um diese für Gießprozesse zu nutzen. Das Problem bei dieser Nutzung ist es jedoch, dass es nicht gelingt, Bornitrid in Substanz auf Formen, insbesondere
20 komplexerer Natur, dauerhaft aufzutragen. Ein Aufsintern von Bornitrid verbietet dessen hohe Sintertemperatur. Zudem ist es erforderlich, diese Schichten sehr dicht aufzutragen, damit Schmelzen nicht in Poren eindringen können, was zu einer erhöhten Anhaftung führen würde. Es wurde daher vielfach
25 versucht, Bindemittel auf anorganischer Basis heranzuziehen, in die Bornitrid eingebunden ist. Um die beispielsweise beim Metallguss auftretenden Temperaturen zu überstehen, müssen diese Bindemittel praktisch rein anorganisch sein, da organische Bindemittel zersetzt oder pyrolysiert werden.
30 Nachteil dieser anorganischen Bindemittel ist, wenn sie dichte Filme bilden, dass sie die Bornitridpartikel überziehen können und damit die Antihaftkraft des Bornitrids reduzieren bzw. völlig verhindern. Dies ist kaum zu vermeiden, da die Binder

nach dem Stand der Technik, wie beispielsweise Aluminiumphosphate, andere Phosphate oder Silikate, zu ihrer Verdichtung eine Art Schmelzfluss benötigen, der die Antihaftwirkung des Bornitrids drastisch reduziert und die 5 Binder somit dem flüssigen Metall reagieren können, was zu einer Anhaftung des Gusskörpers auf der Trennschicht führen kann.

Komplexe, dünnwandige Bauteile aus Nichteisenmetallen 10 (Aluminium, Zink, Messing, Magnesium) werden heute meist mit Druckgussverfahren hergestellt. Dabei werden Metallschmelzen durch die Anwendung von Druck in die meist mehrteiligen Formen gepresst. Diese Formteile sind dabei meist aus hochfestem Stahl gefertigt.

15 Die Forminnenseiten, die mit den teilerschmolzenen (Semi-solid oder Thixoforming) bzw. geschmolzenen Metallen in Berührung kommen, müssen mit Trennschichten versehen werden, um eine Korrosion der Formenwandung durch das flüssige Metall zu 20 verhindern, eine leichte Entformung durch Gleit- und Schmierwirkung zu erzielen, eine Adhäsion der Gusskörper („Kleben“ / Verschweißen) durch Barriereförderung zu verhindern und eine Unterstützung des Metallflusses durch Verlängerung der Fließwege zu gewährleisten.

25 Wichtige Anforderung an die Trennmittel sind, dass keine festen Rückstände bzw. feste Crackprodukte auf der Formoberfläche der Werkstückoberfläche oder im Gussstück hinterlassen werden, dass sie nicht zu einer weiteren Erhöhung des Gasgehaltes 30 (gasförmige Crackprodukte) im Gusskörper führen, dass die freiwerdenden Crackprodukte keine gefährlichen oder toxischen Substanzen enthalten und dass sie zu keiner negativen

Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften und mechanischen Eigenschaften der Gusskörper führen.

- Die heutigen Formtrennmittel werden in zwei große Gruppen unterteilt, zum einen flüssige Formtrennmittel in Form von wässrigen bzw. wasserlöslichen oder organischen (nicht wasserlöslichen) Trennmitteln und zum anderen die Gruppe der pulverförmigen agglomerierten Trockentrennmittel. Als organische Trennmittel werden Silikonöle, unpolare Polyolefine, Fette, synthetische oder natürliche, wie beispielsweise mineralische, pflanzliche oder tierische, Öle oder Wachse, Karbonsäuren, organische Metallsalze, Fettsäureester u.v.a.m. verwendet.
- Für den Feinguss von Eisen oder Stählen wird beispielsweise ZrO₂ bzw. ein Gemisch von ZrO₂ mit Al₂O₃ als Trennmittel in Kombination mit Alkalisilikaten eingesetzt. Die bisher auf dem Markt erhältlichen kommerziellen Trennschichtsysteme mit anorganischen Trennmitteln enthalten in nahezu allen Fällen hexagonales Bornitrid (BN), MoS₂ oder Graphit als anorganische Trennmittel in Kombination mit Al₂O₃, Alkali- und Erdalkalisilikaten sowie in einigen Fällen auch Tonen, wie beispielsweise in US 5,026,422 oder US 5,007,962 beschrieben. Neben den organischen Trennmitteln finden beim Druckguss auch anorganische Trennmittel wie Graphit, Bornitrid, Glimmer, Talk, Molybdändisulfid, Molybdändiselenid, seltene Erdfluoride etc. Verwendung, wie beispielsweise in US 2001/0031707 A1, US 3,830,280 oder US 5,076,339 beschrieben.
- In JP 57168745 wird ein Formtrennmittel für das Gießen von Aluminium in metallischen Gießformen beansprucht, welches gute Filmbildungs- sowie gute Korrosionseigenschaften gegenüber flüssigem Aluminium besitzen soll. Die Zusammensetzung enthält

Bornitrid, Glimmer, Talk, Vermikullit und organische wasserlösliche Bindern (CMC).

Zur Verbesserung der Benetzung und Filmbildung der flüssigen Formtrennmittel werden oft oberflächenaktive Substanzen (Tenside, Emulgatoren) und Entschäumer eingesetzt. Insbesondere bei den wasserbasierten Trennmitteln müssen Stabilisatoren, wie beispielsweise Konservierungsstoffe, und Korrosionsschutzmittel verwendet werden. Beispiele für solche Trennmittel sind in unterschiedlichen Patentschriften (EP 0 585 128 B1, DE 100 05 187 C2, JP 2001-259787 A, US 5,378,270) zu finden.

In US 6,460,602 wird ein Verfahren zur Herstellung von Magnesiumbauteilen beansprucht, bei welchem z.B. BN in Kombination mit Seifen oder Wachsen sowie Wasser bzw. Ölen auf Oberflächen von Druckgussformen aufgebracht wird, wodurch die Standzeit der Formen deutlich erhöht werden soll. Die BN-Beschichtung verringert die Korrosion des Formenstahles durch das flüssige Metall. Allerdings muss nach jeweils 10 Schuss das Trennmittel erneut aufgebracht werden. Die Standzeiten der Formen konnten dadurch deutlich erhöht werden, da durch die Verwendung des BN der Korrosionsangriff des Magnesium deutlich verringert werden soll.

Die Applikation der flüssigen Formtrennmittel ist mit z.T. wesentlichen Problemen behaftet. Nach jedem Gießprozess bzw. nach der Entformung des Gussstückes wird die heiße Formenwandung bei Temperaturen beispielsweise im Bereich zwischen 200 - 300°C mit dem Trennmittel vorzugsweise durch Sprühapplikation beaufschlagt. Aufgrund der heißen Werkzeugoberfläche kommt es zu einem schnellen Verdampfen des Lösemittels, wodurch nur ein Teil des aufgesprühten Trennmittels (Leidenfrost-Phänomen) auf der Oberfläche

verbleibt. Mit Eintritt der meist mehrere hundert Grad heißen Metallschmelzen wird der organische Anteil der Trennmittel thermisch zersetzt und bildet dabei ein Gaspolster zwischen Gießformenwandung und Gießmetall. Dieses Gaspolster führt zwar zu einer gewünschten Verlängerung der Gießwege durch die Isolationswirkung, andererseits werden dabei große Gasmengen im Werkstück gelöst. Diese gelösten Gase können zur Ausbildung von Poren und damit einer negativen Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Gussstückes führen. Im Falle von Aluminium werden durch die gelösten Gase die Schweißeigenschaften deutlich verschlechtert bzw. eine Schweißeignung verhindert. Zur Lösung dieser Problematiken wurde zum einen die Formen vor dem Einfüllen der Metallschmelzen evakuiert und zum anderen der Pressdruck beim Giessen ständig erhöht (150MPa). Des weiteren wurde der Anteil thermisch zersetzbare Bestandteile im Trennmittel soweit als möglich reduziert. Die Anwendung von Vakuum (Evakuierung der Formkavität) vor dem Gießprozess reduziert zwar die eingeschlossene Gasmenge im Gusskörper, eine vollständige Verhinderung ist nicht möglich. Die Erhöhung des Pressdruckes bei der Formgebung führt zu einer Verkleinerung der Gasporen, allerdings steigt deren Innendruck dadurch an und bei einem Blister-Test (Warmauslagerung) kann es zur Ausbildung von aufgeblähten Bereichen in der Oberfläche von Gussstücken kommen.

25

Die zyklische Belastung der Formoberfläche durch das Aufbringen von Schlichten die vorzugsweise Wasser als Lösemittel enthalten, erhöht zu dem stark die Gefahr der Ausbildung von BrandrisSEN und begrenzt dadurch die Lebensdauer der Formen. Des weiteren ist durch die zyklische Applikation eine erhebliche Belastung der Umwelt und der Mitarbeiter durch den ungenutzten Anteil an Trennmittel sowie die Zersetzungprodukte der organischen Anteile gegeben. Die

Verringerung der thermisch zersetzbaren Anteile durch Verwendung anorganischer Trennmittel hat den Vorteil, dass diese sich nicht unter der Einwirkung der hohen Temperaturen zersetzen, allerdings können diese Trennmittel bei der

- 5 Einlagerung in das Werkstück zu einer negativen Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften der Gusskörper, wie beispielsweise Verfärbungen, Verschlechterung der Benetzbarkeit oder Lackierfähigkeit) bzw. zu Defekten im Gussstückinneren führen.
- 10 Problematisch wird die Verwendung anorganischer Trennmittel bei unvollständiger Zersetzung der organischen Anteile, die dann zu festhaftenden Anbackungen an den Werkzeugoberflächen führen können. Insbesondere bei der Herstellung komplexer dünnwandiger Bauteile sind diese Anbackungen von Nachteil. Die Verwendung 15 trockener körniger Trennmittel, wie in den Patentschriften DE 39 17 726 oder US 6,291,407 beschrieben, erfordert die Entwicklung einer speziellen Applikationstechnik, um dünne, homogene Schichten auf den komplexen Forminnenseiten zu gewährleisten, wie in den Patentschriften US 5,662,156, US 20 5,076,339, DE 100 41 309 oder DE 4313961 C2 beschrieben. Die Haftung der Trennmittel auf den metallischen Werkzeugoberflächen erfolgt durch Verwendung höherschmelzender organischer Komponenten in diesen körnigen Trennmitteln, wie beispielsweise Wachse oder Polymere, die sich bei Berührung mit 25 dem Gießmetall thermisch wiederum zersetzen. Die trockenen Trennmittel müssen somit nach jedem Schuss bzw. Gießprozess erneut appliziert werden.

- Eine Lösung der obigen Probleme ergibt sich, wenn anorganische 30 Trennmittel, wie beispielsweise Bornitrid, Graphit, Glimmer, Talk, Siliziumnitrid, Molydänsulfid, ZrO_2 , Al_2O_3 , dauerhaft und temperaturstabil auf den Flächen der Formenwandungen gebunden werden. Eine Möglichkeit dauerhafte Trennschichten auf Stählen

aufzubringen sind Oberflächenveredlungsverfahren wie CVD- und PVD-Verfahren, die zur Herstellung von Hartstoffsichten eingesetzt werden. Beim CVD-Verfahren sind allerdings vergleichsweise hohe Substrattemperaturen notwendig, die mit 5 mindestens 900°C deutlich über den Anlasstemperaturen der Formstähle liegen. Beim PVD-Verfahren werden deutlich niedrigere Temperaturen von 300 – 500°C benötigt. Mittels spezieller Plasmaverfahren wurden TiN, TiC und TiB₂/TiN-Schichten auf Druckgussformen erzeugt. Die Schichten wiesen 10 teilsweise sehr hohe Härten (HK_{0,005} 325 – 3300) auf. Die Standzeit der Formen konnte um den Faktor 30 – 80 stark erhöht werden und der Einsatz der Trennmittel um 97 % auf ca. 1 % in der Schlichte verringert werden. (Rie, Gebauer, Pfohl, Galvanotechnik **89**, 1998 Nr. 10 3380 – 3388). Gänzlich konnte 15 auf Trennmittel nicht verzichtet werden. Diese Beschichtungsverfahren sind jedoch besonders für komplexe großvolumige Bauteile (Formen) nicht trivial, da sie große Erfahrung sowie einen hohen apparativen Aufwand benötigen. Die Formen werden bevorzugt bei einem externen Lohnbeschichter nach 20 aufwendiger Reinigung beschichtet.

Eine weitere Möglichkeit der Herstellung dauerhafter Trennschichten ist in der internationalen Patentanmeldung WO 2000/056481 beschrieben. Dabei werden dichte und/oder poröse 25 keramische Trennschichten mit Dicken von 250 – 400 µm mittels thermischem Spritzen auf Formoberflächen appliziert. Die anorganischen Trennmittel weisen vorzugsweise sehr hohe Schmelzpunkte auf und können deshalb mit dem meist metallischen Formenmaterial aufgrund der dafür notwendigen hohen 30 Temperaturen nicht versintert werden. Zur Anbindung anorganischen Trennmittel an die meist metallischen Formenwandungen sind daher korrosionsfeste und temperaturstabile Hochtemperaturbindefasern notwendig.

Für den Feinguss von Eisen oder Stählen wird beispielsweise ZrO₂ bzw. ZrO₂ /Al₂O₃-Gemische als Trennmittel eingesetzt. Für CaO-stabilisierte ZrO₂-Trennschichten auf keramischen Substraten, Graphittiegeln und Metallen etc. wird ein Alkalasilikat als Binder angegeben. Der Gehalt an Binder beträgt auch in diesem Fall nur wenige Prozent bezogen auf den anorganischen Trennstoffanteil. Für die Herstellung von Glaswaren wurden zum Schutze der metallischen Formen gemäß US 4,039,377 Graphit/BN-Mischungen mit Kombinationen von wasserlöslichen silikatischen und phosphatischen Bindern verwendet. Damit werden Trennschichten mit bis zu 2 Millimeter Dicke hergestellt.

Im kürzlich veröffentlichten Patent US 6,409,813 für die kontinuierliche Herstellung von Glas werden BN-Trennschichten mit einem oxidischen Anteil von 65 - 95 Gew.-% sowie einem BN-Anteil von 5 - 35 Gew.-%, jeweils nach dem Ausbrennen, mit Bindern auf Basis von Al₂O₃ oder stabilisiertem ZrO₂ beschrieben, die bei Temperaturen von mindesten 500 bis 550 °C dichte Schichten auf metallischen Substraten ergeben, bei denen das BN vollständig von der oxidischen Phase umgeben ist. Die oxidische Bindefase wird über Fällungen aus Salzen oder Alkoxiden hergestellt. Die BN-Partikel sollen kleiner 5 µm sein. Die Standzeiten der metallischen Werkzeuge und Formen sollen dadurch erheblich gesteigert werden können.

In US 6,051,058 wird die Herstellung von BN-Schutzschichten mit Dicken von 0,2 bis 0,7 mm auf Feuerfestmaterialien für das kontinuierliche Gießen von Stählen beschrieben. Dabei wird BN mit 20 - 50 Gew.-% mit Hilfe von Hochtemperaturbindern in Form einer wässrigen Beschichtungslösung auf Basis von Metalloxiden

der Gruppen ZrO_2 , Zirkonsilikaten, Al_2O_3 , SiO_2 und Aluminiumphosphaten auf das Feuerfestmaterial gebunden.

In der deutschen Patentanmeldung DE 196 47 368 A1 wird ein
5 Verfahren zur Herstellung von temperaturbeständigen Verbundwerkstoffen mit einer silikatischen Hochtemperaturbindephasen beschrieben. Diese Bindefase ermöglicht die Herstellung von temperaturbeständigen Materialverbunden. In einem Beispiel werden Kernsande für
10 Gießereizwecke durch den silikatischen Binder gebunden. In einem anderen Beispiel dieses Patentes wurde ein temperaturfester Formkörper aus einem Komposit aus 85 Gew.-% BN und 15 Gew.-% einer Bindefase, die aus der silikatischen Bindefase sowie nanodispersen ZrO_2 -Anteilen besteht,
15 hergestellt. Obwohl beispielsweise beim Aluminiumdruckguss Temperaturen angewendet werden, die weit unterhalb des Transformationsbereichs von SiO_2 liegen, und obwohl beim Verdichten dieser Schichten das Bindemittel eine starke Schrumpfung aufweist, wurden mit diesen Bindemitteln zwar BN-
20 Schichten erzielt, die neben einer Haftung auf dem Substrat auch eine gewisse Antihaftrwirkung gegenüber dem Gießmetall aufweisen, allerdings können die in DE 196 47 368 A1 beschriebenen Bindemittel das Eindringen von Metallschmelze in die Schicht insbesondere beim Druckguss nicht sicher
25 verhindern. Dabei hat sich gezeigt, dass obwohl mit diesem Bindemittel die Bornitridkörner miteinander verbunden werden und damit eine Haftung untereinander sowie zum Substrat entsteht, wodurch mechanische Eigenschaften erzielt werden, die den drucklosen Guss bereits überstehen, die Körner dennoch
30 nicht vollständig beschichtet werden und ihre Antihaftrwirkung erhalten bleibt. In DE 196 47 368 A1 findet sich zwar der Hinweis, dass mit den dort beschriebenen Bindemitteln Bornitrid gebunden werden kann. Aber wie bereits erwähnt lässt sich mit

den dort beschriebenen Rezepturen, wie eigene Untersuchungen gezeigt haben, keine Schicht auf Gussformen erzeugen, die druckgussbeständig ist. Dafür weisen diese Schichten keine ausreichende Haftung der BN-Partikel in der Schicht sowie auf 5 der Metalloberfläche auf. Zudem weisen diese Schichten noch zu hohe Porositäten und relativ raue Oberflächen auf, die bei einer Druckbeaufschlagung der Metallschmelze zu einer Infiltration in der Oberfläche und damit formschlüssiger Verbindung zwischen Trennschicht und Gusskörper führen, die 10 wiederum zu einer Zerstörung der Trennschicht bei Entnahme des Gusskörpers führt. Eine Steigerung des Binderanteiles führte zwar zu einer Verbesserung der Haftung und Verringerung der Porosität bei gleichzeitiger starker Verschlechterung des Benetzungsverhaltens, so dass bei Benetzungs- und 15 Korrosionsversuchen das Aluminium stark an der Schicht anhaftet und nur gewaltsam unter Zerstörung der Trennschicht wieder entfernt werden kann.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, 20 dauerhafte Formtrennschichten mit anorganischen Trennmitteln für den Druckguss von Nichteisenmetallen, die relativ dichte, glatte Formtrennschichten mit hoher Haft- und Schnittfestigkeit (Adhäsion auf der Form und Kohäsion untereinander) auf den meist stählernen Gussformen gewährleisten, nicht von den 25 jeweiligen Metallschmelzen benetzt werden, keine Korrosion durch das flüssige Metall aufweisen, bei komplexen Formgeometrien trotz dauerhafter Einbindung Schmiereigenschaften aufweisen, nicht zyklisch nach jedem Formgebungsprozess sondern nur in bestimmten vorgegeben 30 Zeitabständen (Schusszahlen) appliziert werden müssen, eine Reparatur lokaler Beschädigungen der Trennschichten zulassen, sich mittels gängiger Beschichtungstechniken (Sprühen, Tauchen, Pinseln, Rollen, Rakeln, Schleudern) applizieren lassen, nach

der thermischen Verdichtung keine weiteren gasförmigen Zersetzungprodukte freisetzen, bei Temperatur kleiner 600 °C thermisch anbinden oder verdichten und eventuell durch die Metallschmelze selbst (in situ) erhalten werden sowie deren notwendigerweise enthaltenen organischen Anteile bei der Applikation und der nachfolgenden thermischen Verdichtung in Bezug auf Menge und Gefährlichkeit keine große Belastung der Umgebung darstellen.

10 Diese Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass refraktäre nanoskalige Bindemittel als Bindefase für Bornitrid eingesetzt werden.

15 Gegenstand der Erfindung ist eine Schichte zur Herstellung einer langzeitstabilen Formtrennschicht enthaltend

20 A) einen anorganischen Binder, der kolloidale anorganische Partikel auf Basis von Silicium-, Zirkonium- oder Aluminumoxid oder Böhmit oder deren Gemische, zusätzliche anorganische Füllstoffe ausgewählt aus der Gruppe enthaltend SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , Y_2O_3 , CeO_2 , SnO_2 , Eisenoxiden und Kohlenstoff sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält, wobei

25 i) im Falle eines kolloidale anorganische Partikel auf Basis von Siliciumoxid enthaltenden Binders dieser weiterhin ein oder mehrere Silane der allgemeinen Formel (1):

30 $\text{R}_x\text{-Si-A}_{4-x}$ (1)

worin

A jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch
abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der Gruppe
enthaltend Wasserstoff, Halogene, Hydroxylgruppen
und substituierten oder unsubstituierten Alkoxoy-
mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryloxy- mit 6 bis
22 Kohlenstoffatomen, Alkylaryoxy-, Acyloxy- und
Alkylcarbonylgruppen,

5

R jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch nicht
10 abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der Gruppe
enthaltend Alkyl- mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,
Alkenyl- mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkinyl- -
mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl- mit 6 bis 22
Kohlenstoffatomen, Alkaryl- und Arylalkylgruppen,

15

x den Wert 0, 1, 2, 3 mit der Maßgabe, dass bei
mindestens 50% der Stoffmenge der Silane $x \geq 1$ ist,

bedeuten, und

20

unterstöchiometrische Mengen Wasser, bezogen auf die
hydrolysierbaren Gruppen der Silankomponente und

gegebenenfalls ein organisches Lösemittel

25

oder

ii) im Falle eines an kolloidalen anorganischen Partikeln
auf Basis von Siliciumoxid freien Binders dieser
30 weiterhin Wasser als Lösemittel

enthält und unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses gegebenenfalls unter Hydrolyse und Kondensation ein Nanokompositsol ausbildet,

- 5 B) eine Suspension von Bornitrid-Partikeln in dem organischen Lösemittel für den Fall, dass der Binder (i) verwendet wird, oder in Wasser für den Fall, dass der Binder (ii) verwendet wird,

10 und

- C) ein organisches Lösemittel für den Fall, dass der Binder (i) verwendet wird, oder Wasser für den Fall, dass der Binder (ii) verwendet wird.

15 Die in den erfindungsgemäßigen Schlichten enthaltenen Binder haben überraschenderweise gezeigt, dass sie Bornitridpartikel zu einer festen dichten Schicht binden können, die nicht von der Metallschmelze infiltriert wird und die die
20 Antihafaktivität der Bornitridkörner nicht reduziert. Als Bindemittel haben sich nanoskaliges SiO₂ in Verbindung mit einer speziellen Oberflächenmodifikation erwiesen, wie sie in Schutzrechtsfamilie zur deutschen Offenlegungsschrift DE 196 47 368 A1, deren diesbezügliche Offenbarung Teil der vorliegenden
25 Anmeldung sein soll, beschrieben sind.

Die optimale Dispergierung der BN-Partikel, die Teilsubstitution von Silankomponenten, die Verwendung weiterer anorganischer Füllstoff im µm-Bereich sowie eine gezielte
30 Einstellung des pH-Wertes der Schlichten als applikationsfertiges Beschichtungssystem bestehend aus Trennmittel und Binder ermöglichen überraschenderweise die Lösung der zugrunde liegenden Aufgabe.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Schlichte zur Herstellung einer langzeitstabilen Formtrennschicht enthaltend

5 A) einen anorganischen Binder, der kolloidale anorganische Partikel auf Basis von Silicium-, Zirkonium- oder Aluminumoxid oder Böhmit oder deren Gemische, zusätzliche anorganische Füllstoffe ausgewählt aus der Gruppe
10 enthaltend SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , Y_2O_3 , CeO_2 , SnO_2 , Eisenoxiden und Kohlenstoff sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält, wobei

15 i) im Falle eines kolloidale anorganische Partikel auf Basis von Siliciumoxid enthaltenden Binders dieser weiterhin ein oder mehrere Silane der allgemeinen Formel (1):



20 worin
 A jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der Gruppe
25 enthaltend Wasserstoff, Halogene, Hydroxylgruppen und substituierten oder unsubstituierten Alkoxoy- mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryloxy- mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Alkylaryoxy-, Acyloxy- und Alkylcarbonylgruppen,

30 R jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Alkyl- mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl- mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkinyl- - mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl- mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Alkaryl- und Arylalkylgruppen,

5 x den Wert 0, 1, 2, 3 mit der Maßgabe, dass bei mindestens 50% der Stoffmenge der Silane $x \geq 1$ ist,

bedeuten, und

10 unterstöchiometrische Mengen Wasser, bezogen auf die hydrolysierbaren Gruppen der Silankomponente und

gegebenenfalls ein organisches Lösemittel

15 oder

ii) im Falle eines an kolloidalen anorganischen Partikeln auf Basis von Siliciumoxid freien Binders dieser weiterhin Wasser als Lösemittel

20 enthält und unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses gegebenenfalls unter Hydrolyse und Kondensation ein Nanokompositsol ausbildet,

25 B) eine Suspension von Bornitrid-Partikeln in dem organischen Lösemittel für den Fall, dass der Binder (i) verwendet wird, oder in Wasser für den Fall, dass der Binder (ii) verwendet wird,

30 und

- C) ein organisches Lösemittel für den Fall, dass der Binder
 - (i) verwendet wird, oder Wasser für den Fall, dass der Binder (ii) verwendet wird,
- 5 dadurch gekennzeichnet dass Bornitrid in dem Lösungsmittel dispergiert wird und mit dem anorganischen Binder vermischt wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist ein Verfahren zur optimalen
10 Dispergierung der Bornitridpulver, mit dem die BN-Partikel in Form dispergierter Plättchen vorliegen und die resultierenden Suspensionen bzw. Schlichten minimale Viskositäten aufweisen. Wichtig ist dabei, dass die Dispergierung der Partikel auch in der Schlichte enthaltend den Binder erhalten bleibt. Diese
15 optimale Dispergierung kann überraschenderweise durch Verwendung von organischen Polymeren, wie Polyvinylbutyralen oder Polyacrylsäuren im Falle von alkoholischen Lösemitteln bzw. Polyvinylalkoholen oder Polyvinylpyrrolidon im Falle von Wasser als Lösemittel, in Kombination mit einem Hochleistungs-
20 Kreiselhomogenisator als Dispergieraggregat erhalten werden. Zur dauerhaften Anbindung und gleichzeitig guten Dispergierung ist des weiteren eine gezielte Einstellung des pH-Wertes der Schlichte notwendig, da der synthesebedingte pH-Wert der Bindefase etwa in der Größenordnung des isoelektrischen
25 Punktes des BN liegt und zu einem frühzeitiger Ausfallen des BN führt. Überraschenderweise kann in einem pH-Bereich von ca. 3 - 4 zum einen eine gute Anbindung (Hydrolyse/Kondensation) und zum anderen eine ausreichende Dispergierung/Stabilität der BN-Partikel erhalten werden.
30 Eine deutliche Erhöhung der Applikationstemperatur bzw. ein verzögertes Abbinden auf dem Substrat kann durch die Teilsubstitution von einer Silankomponente

(Methyltriethoxysilan) durch ein Phenyltriethoxysilan erreicht werden. Dies ermöglicht die Applikation von dichten Trennschichten auf Formen mit erhöhten Oberflächentemperaturen von über 80 °C, was mit dem System basierend auf DE 196 47 368 5 nicht möglich ist.

Die vorzugsweise enthaltenen organischen Anteile stellen bei der Applikation und der nachfolgenden thermischen Verdichtung in Bezug auf Menge und Gefährlichkeit keine große Belastung der 10 Umgebung dar; nach der thermischen Verdichtung werden keine weiteren gasförmigen Zersetzungprodukte freigesetzt.

Die Temperatur zur der notwendigen thermischen Anbindung bzw. Verdichtung der langzeitstabilen Formtrennschicht ist kleiner 15 600 °C, also unterhalb der Anlasstemperatur, und kann unter Umständen sogar durch die Metallschmelze selbst (in situ) erhalten werden.

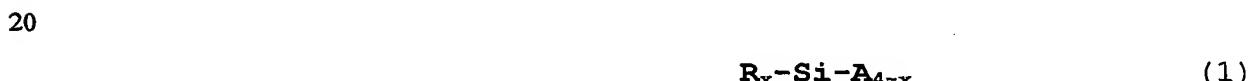
Dadurch war es möglich mittels gängiger Beschichtungstechniken 20 (Sprühen, Tauchen, Pinseln, Rollen, Rakeln, Schleudern) glatte, vergleichsweise dichte Trennschichten in einem Dickenbereich von 1 bis 50 µm zu erhalten, die einerseits nicht durch Aluminium benetzt werden bzw. nach mehrstündiger Auslagerung in flüssigem Aluminium bei 750 °C keinerlei Korrosionsschädigungen 25 aufweisen. Des weiteren konnte die Schichtfestigkeit derart gesteigert werden, dass beim Gitterschnitt-Test (DIN ISO 2409) die Klassifikation 0-1 erhalten bzw. bei dem nachfolgenden mehrfachen Tape-Test keine Schädigung der Schicht beobachtet werden konnte. Beim Taber-Test (DIN 52347) zeigen diese 30 Schichten zwar noch einen mit zunehmender Zyklenzahl linear ansteigenden Abrieb von 3,6 mg pro 100 Zyklen, Schichten basierend auf DE 196 47 368 hingegen können bei gleichem BN zu Binderverhältnis aufgrund der zu geringen Festigkeiten und des

damit verbundenen Abriebs nicht mit diesem Verfahren getestet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft
5 eine langzeitstabile Formtrennschicht, dadurch gekennzeichnet,
dass sie aus einer Schichte enthaltend

A) einen anorganischen Binder, der kolloidale anorganische
Partikel auf Basis von Silicium-, Zirkonium- oder
10 Aluminumoxid oder Böhmit oder deren Gemische, zusätzliche
anorganische Füllstoffe ausgewählt aus der Gruppe
enthaltend SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , Y_2O_3 , CeO_2 , SnO_2 ,
Eisenoxiden und Kohlenstoff sowie gegebenenfalls weitere
Zusatzstoffe enthält, wobei

15 i) im Falle eines kolloidale anorganische Partikel auf
Basis von Siliciumoxid enthaltenden Binders dieser
weiterhin ein oder mehrere Silane der allgemeinen
Formel (1):



worin

25 A jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch
abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der Gruppe
enthaltend Wasserstoff, Halogene, Hydroxylgruppen
und substituierten oder unsubstituierten Alkoxoy-
mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryloxy- mit 6 bis
30 22 Kohlenstoffatomen, Alkylaryoxy-, Acyloxy- und
Alkylcarbonylgruppen,

- R jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Alkyl- mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkenyl- mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkinyl- mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl- mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Alkaryl- und Arylalkylgruppen,
- x den Wert 0, 1, 2, 3 mit der Maßgabe, dass bei mindestens 50% der Stoffmenge der Silane $x \geq 1$ ist,
- bedeuten, und
- unterstöchiometrische Mengen Wasser, bezogen auf die hydrolysierbaren Gruppen der Silankomponente und
- gegebenenfalls ein organisches Lösemittel
- oder
- ii) im Falle eines an kolloidalen anorganischen Partikeln auf Basis von Siliciumoxid freien Binders dieser weiterhin Wasser als Lösemittel
- enthält und unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses gegebenenfalls unter Hydrolyse und Kondensation ein Nanokompositssol ausbildet,
- B) eine Suspension von Bornitrid-Partikeln in dem organischen Lösemittel für den Fall, dass der Binder (i) verwendet wird, oder in Wasser für den Fall, dass der Binder (ii) verwendet wird,
- und

- C) ein organisches Lösemittel für den Fall, dass der Binder
(i) verwendet wird, oder Wasser für den Fall, dass der
Binder (ii) verwendet wird,

5

erhältlich ist.

Die erfindungsgemäßen Formtrennschichten gestatten die Anwendung im Druckgussbereich, wobei Zyklenzahlen von mehr als 10 30 Schüssen möglich sind. Zu Reparaturzwecken kann dieses Formtrennschichtensystem auf lokal engbegrenzten Stellen einer bereits geschlichteten Form beispielsweise mittels Airbrush-Technik oder Pinsel aufgebracht und verdichtet werden, ohne dass ein nennenswerter Verlust der Eigenschaften zu beobachten 15 ist.

Eine vollständige Entfernung der Formtrennschicht mittels eines CO₂-Entlackungsgerätes ist ebenfalls möglich.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen langzeitstabilen Formtrennschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäße Schlichte zu einer fest haftenden Schicht auf Metalloberflächen aufgetragen wird. Durch das erfindungsgemäße 25 Verfahren, wird vorzugsweise hexagonales Bornitrid mittels der erfindungsgemäßen Binder dauerhaft und temperaturstabil auf Formenoberflächen, wie beispielsweise Metalle, unlegierte, niedriglegierte oder hochlegierte Stähle, Kupfer oder Messing, gebunden.

30

Das Trennmittel BN weist vorzugsweise einen mittleren Partikeldurchmesser kleiner 100 µm, bevorzugt kleiner 30 µm, besonders bevorzugt kleiner 10 µm und vorzugsweise größer 0,1

- µm, besonders bevorzugt größer 1 µm auf. Die spezifische Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, beträgt vorzugsweise größer 1 m²/g und besonders bevorzugt größer 5 m²/g. Das eingesetzte BN kann bis 10 Gew.-% verschiedener
- 5 Verunreinigungen und Zusätze enthalten. Insbesondere sind zu erwähnen Borsäure, Bortrioxid, Kohlenstoff, Alkali- oder Erdalkaliborate. Es wird jedoch bevorzugt, dass möglichst reines, ausgewaschenes BN mit einer Reinheit von mindestens 98%, bevorzugt 99%, eingesetzt wird. Insbesondere sind
- 10 Partikelgrößen von 2 bis 3 µm bevorzugt. Vorzugsweise weist das Bornitrid eine hexagonale, grafitartige Kristallstruktur auf. Weiterbevorzugt ist es, wenn das Bornitrid deagglomeriert in der Schlichte vorliegt.
- 15 Bezogen auf die obengenannten Komponenten der langzeitstabilen Formtrennschicht beträgt der Feststoffanteil des anorganischen Binders vorzugsweise zwischen 5 und 95, vorzugsweise 20 bis 80 und besonders bevorzugt zwischen 30 und 70 Gew.-%.
- 20 Spezielle Beispiele für anorganische Füllstoff sind Sole und nanoskalige Pulver, welche vorzugsweise einen Teilchendurchmesser von kleiner 300 nm, bevorzugt kleiner 100 nm und besonders bevorzugt kleiner 50 nm aufweisen, von SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, AlOOH, Y₂O₃, CeO₂, SnO₂, Eisenoxiden,
- 25 Kohlenstoff (Russ, Graphit), bevorzugt sind SiO₂ TiO₂, ZrO₂, Y-ZrO₂, Al₂O₃ und AlOOH. Besonders bevorzugt sind Nanopartikel, welche vorzugsweise einen Teilchendurchmesser von kleiner 300 nm, bevorzugt kleiner 100 nm und besonders bevorzugt kleiner 50 nm aufweisen, von Silicium- oder Zirkoniumoxide bzw. Gemische derselben.

Beispiele für die genannten hydrolysebaren Gruppen A in Formel (1) sind Wasserstoff, Halogene (F, Cl, Br und I)

Alkoxoy- (beispielsweise Ethoxy-, i-Propoxy-, n-Propoxy-, und Butoxygruppen), Aryloxy- (beispielsweise Phenoxygruppe), Alkylaryoxy- (beispielsweise Benzyloxygruppe), Acyloxy- (beispielsweise Acetoxy-, Propionyloxygruppen) und

5 Alkylcarbonylgruppen (beispielsweise Acetylgruppe).

Besonders bevorzugte Reste sind C₂₋₄-Alkoxygruppen, insbesondere Ethoxygruppe.

10 Die hydrolytisch nicht abspaltbaren Reste R sind vorwiegend ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Alkyl- (C₁₋₄-Alkyl wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylrest), Alkenyl- (C₂₋₄-Alkenyl- wie Vinyl-, 1-Propenyl-, 2-Propenyl- und Butenylrest), Alkinyl-, Aryl-, Alkaryl- und Arylalkylreste.

15 Besonders bevorzugte Reste sind gegebenenfalls substituierte C₁₋₄-Alkylgruppen, insbesondere Methyl- oder Ethylgruppen, und gegebenenfalls substituierte C₆₋₁₀-Arylgruppen, insbesondere Phenylgruppe.

20 Die Reste A und R können unabhängig voneinander einen oder mehrere übliche Substituenten, wie beispielsweise Halogen-, Alkoxy-, Hydroxy-, Amino-, und Epoxidgruppen, aufweisen.

25 Weiter ist bevorzugt, dass in der obigen Formel (1) x den Wert 0, 1, 2 und besonders bevorzugt den Wert 0 oder 1, aufweist. Ferner weisen vorzugsweise mindestens 60% und insbesondere mindestens 70 Stoffmengen-% den Wert x = 1 auf.

30 Die erfindungsgemäße Hochtemperaturbindephase kann beispielsweise aus reinem Methyltriethoxysilan (MTEOS) oder aus Mischungen von MTEOS und Tetraethoxysilan (TEOS) oder MTEOS und Phenyltriethoxysilan (PTEOS) und TEOS hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Silane der allgemeinen Formel (1) können ganz oder teilweise in Form von Vorkondensaten eingesetzt werden, d.h. Verbindungen, die durch teilweise 5 Hydrolyse der Silane der Formel (1) allein oder im Gemisch mit anderen hydrolyzabaren Verbindungen entstanden sind. Derartige, im Reaktionsgemisch vorzugsweise löslichen Oligomere können geradkettige oder zyklische niedermolekulare Teilkondensate mit einem Kondensationsgrad von beispielsweise 10 etwa 2 bis 100, insbesondere 2 bis 6, sein.

Die zur Hydrolyse und Kondensation eingesetzte Wassermenge beträgt vorzugsweise 0,1 bis 0,9 und besonders bevorzugt 0,25 bis 0,8 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolyzabaren 15 Gruppen.

Die Hydrolyse und Kondensation der silikatischen Bindefase wird unter Sol-Gel-Bedingungen in Gegenwart saurer Kondensationskatalysatoren, bevorzugt Salzsäure, bei einem pH-20 Wert bevorzugt zwischen 1 und 7 besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 durchgeführt. Eine erfindungsgemäße Schlichte wird vorzugsweise durch eine optimale Dispergierung der BN-Partikel, der Teilsubstitution von Silankomponenten, der Verwendung weiterer anorganischer Füllstoff im µm-Bereich und durch Zugabe 25 einer bestimmten Menge von Salzsäure als Katalysator einer gezielten Hydrolyse bzw. Kondensationsreaktion sowie einer gezielte Einstellung des pH-Wertes der Schlichten erhalten. Die Verwendung von Kondensationskatalysatoren führt dazu, dass das vorher eventuell zweiphasig vorliegende Silan-/Kieselsolgemisch 30 einphasig wird und aufgrund der Hydrolyse- bzw. Kondensationsreaktionen eine Anbindung der Silane an die SiO₂-Partikel bzw. an das metallische Substrat bzw. das Bornitrid ermöglicht wird. Ohne HCl-Zugabe resultiert häufig ein

zweiphasiges Gemisch, wobei der Kieselsolanteil geliert bzw. ausfällt. Diese Untersuchungen wurden mit kommerziellen basisch sowie sauer stabilisierten Kieselsolen durchgeführt und führten stets zum gleichen Ergebnis.

5

Vorzugsweise wird neben dem Lösungsmittel, das bei der Hydrolyse entsteht kein weiteres Lösungsmittel angewandt, es können jedoch falls gewünscht, Wasser, alkoholische Lösungsmittel (beispielsweise Ethanol) oder andere polare, 10 protische und aprotische Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Dioxan) eingesetzt werden. Wenn andere Lösungsmittel eingesetzt werden müssen, sind Ethanol und 1-Propanol, 2-Propanol, Ethylenglykol und dessen Derivate (beispielsweise Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonobutylether) 15 bevorzugt.

Zur Herstellung des Binders können gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe in Mengen von bis zu 50 Gew.-% bevorzugt weniger als 25 besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% eingesetzt 20 werden, beispielsweise Härtungskatalysatoren wie Metallsalze, und Metallalkoxide, organische Dispergier- und Bindemittel wie Polyvinylbutyrale, Polyethylenglykole, Polyethylenimine, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Pigmente, Farbstoffe, oxidische Partikel sowie glasbildende Komponenten 25 (beispielsweise Borsäure, Borsäurester, Natriummethyletat, Kaliumacetat, Aluminium-sek-butylat), Korrosionsschutzmittel und Beschichtungshilfsmittel.

Gegebenenfalls weitere zusätzlichen anorganischen Füllstoffe 30 können aus einer oder mehrerer der Substanzklassen (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Mullit, Böhmit, Si_3N_4 , SiC , AlN etc.) ausgewählt werden. Die Partikeldurchmesser sind gewöhnlich kleiner 10 μm bevorzugt kleiner 5 μm und besonders bevorzugt kleiner 1 μm .

Zur Herstellung ZrO₂- oder Al₂O₃-basierter kolloidaler anorganischer Partikel können als Ausgangsverbindungen der Zirkonkomponenten beispielsweise ein oder mehrere

- 5 Zirkonoxidprekusoren der Substanzklassen Zirkonalkoxide, Zirkonsalze oder komplexierten Zirkonverbindungen oder kolloidale ZrO₂-Partikel, welche unstabilisiert oder stabilisiert sein können, verwendet werden.
- 10 Die Ausgangskomponenten der Aluminiumkomponenten können beispielsweise Aluminiumsalze und Aluminiumalkoxide ausgewählt oder nanoskalige Al₂O₃ oder AlOOH-Partikel in Form von Solen oder Pulvern verwendet werden.
- 15 Als Lösemittel zur Herstellung der ZrO₂/Al₂O₃-basierten Bindefasen können neben Wasser, auch aliphatische und alizyklische Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (insbesondere Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, Butanol), aliphatische und alizyklische Ketone (insbesondere Aceton,
- 20 Butanon) mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Ester (insbesondere Essigsäureethylester, Ether wie zum Beispiel Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan Tetrahydrofuran, Glycolether, wie Mono-, Di-, Tri- und Polyglycolether, Glycole, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol und Polypropylenglycol oder
- 25 andere polare, protische und aprotische Lösungsmittel eingesetzt werden. Selbstverständlich können auch Mischungen derartiger Lösemittel eingesetzt werden. Bevorzugt sind neben Wasser, aliphatische Alkohole (z.B. Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol) sowie Ethylenglykol und dessen Derivate (insbesondere
- 30 Ether, wie z.B. Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonobutylether.

Die etwaige Zugabe zusätzlicher anorganischer Füllstoffe kann zu den unterschiedlichsten Zeitpunkten erfolgen. So können diese Füllstoffe bei der Herstellung der BN-Suspension eingearbeitet werden, sie können aber auch zu dem Binder in 5 Form von Pulvern oder Suspensionen zugegeben werden.

Zur Stabilisierung der oxidischen Partikel in der flüssigen Phase können neben anorganischen und organischen Säuren auch Modifizierungsmittel eingesetzt werden, die Anhydridgruppen, 10 Säureamidgruppen, Aminogruppen, SiOH-Gruppen, hydrolysierbare Reste von Silanen sowie β -Dicarbonylverbindungen enthalten.

Besonders bevorzugt sind Monocarbonsäuren mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, 15 Propionsäure, Buttersäure, Hexansäure, Methacrylsäure, Citronensäure, Stearinsäure, Methoxyessigsäure, Dioxaheptansäure, 3,6,9-Trioxadekansäure sowie die entsprechenden Säurehydride und Säureamide.

20 Bevorzugte β -Dicarbonylverbindungen sind solche mit 4 bis 12, insbesondere mit 5-8 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Diketone wie Acetylaceton, 2,4-Hexandian, Acetessigsäure, Acetessigsäure-C₁₋₄-alkylester, wie Acetessigsäureethylester.

25 Zur Dispergierung der oxidischen Pulverpartikel in den Bindefasen können neben den üblichen Rühraggregaten (Dissolver, Leitstrahlmischer), Ultraschallbeaufschlagung, Kneter, Schneckenextruder, Walzenstühle, Schwingmühlen, Planetenmühlen, Mörsermühlen, und insbesondere Attritormühlen 30 eingesetzt werden.

Bevorzugt zur Dispergierung der nanoskaligen Pulvern sind Attritormühlen mit kleinen Mahlkörpern, gewöhnlich kleiner 2

mm, bevorzugt kleiner 1 mm und besonders bevorzugt kleiner 0,5 mm Durchmesser.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur
5 Herstellung einer Bornitrid-Partikel enthaltenen Suspension,
dadurch gekennzeichnet, dass Bornitrid-Partikel in einem
organischen Lösemittel unter Zugabe von Polyvinylbutyral oder
einer Polyacrylsäure oder in Wasser unter Zugabe eines
Polyvinylalkohols oder Polyvinylpyrrolidon suspensiert wird.

10 Zur Herstellung der BN-Suspensionen, sind zur Dispergierung
hochtourige Dispergieraggregate mit Rotor/Statorsystemen wie
Ultra Turrax oder Kreiselhomogenisatoren bevorzugt. Besonders
bevorzugt sind dabei Aggregate mit mehrstufigen
15 Rotor/Statorsystemen (Cavitron
Hochleistungskreiselhomogenisator).

Die Zugabe des anorganischen Trennmittels kann durch Vermischen
von separaten BN-Suspensionen und Binder erfolgen, sie kann
20 aber auch durch Einarbeitung oder Dispergierung der BN-Partikel
im Binder erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung durch
Vermischen von separater BN-Suspension mit separatem Binder
unter rühren.

25 In manchen Fällen ist es vorteilhaft vor der Applikation der
Schichten den pH-Wert des Binders bzw. der Schichte
einzustellen. Gewöhnlich wird dazu eine Base, bevorzugt eine
Base in einem alkoholischen Lösemittel und besonders bevorzugt
eine ethanolische Natriumethylatlösung verwendet. Der pH-Wert
30 wird gewöhnlich zwischen 1 und 7 bevorzugt zwischen 2,5 und 5
und besonders bevorzugt zwischen 3 und 4 eingestellt. Die im
Reaktionsverlauf gebildeten Salze können durch Sedimentation
oder Zentrifugation abgetrennt werden.

Nach der Fertigstellung der Schlichte ist es in manchen Fällen vorteilhaft, die Schlichte vor der Applikation weiter zu homogenisieren. Bevorzugt erfolgt dies durch rühren der
5 Schlichte über Nacht.

In manchen Fällen ist es weiterhin vorteilhaft, durch Zugaben exakter Wassermengen eine definierte Hydrolyse bzw. Kondensationsreaktion in der fertigen Schlichte zu ermöglichen,
10 bevorzugt wird dabei ein Gesamtwassergehalt von weniger als 1 Mol Wasser pro Mol hydrolisierbarer Alkoxidgruppe eingestellt.

Als Substrate für die erfindungsgemäßen Formtrennschichten eignen sich die verschiedensten anorganischen Materialien.
15

Besonders geeignete Substratmaterialien sind metallische Materialien wie Eisen, Chrom, Kupfer, Nickel, Aluminium, Titan, Zinn und Zink und deren Legierungen, wie beispielsweise Gusseisen, Stahlguss, Stähle, Bronzen oder Messing; sowie
20 anorganische Nichtmetalle wie Keramiken, Feuerfestmaterialien und Gläser in Form von Folien, Geweben, Blechen, Platten oder Formstücken.

Die trennmittelhaltigen Beschichtungssole lassen sich mittels
25 gängiger Beschichtungsmethoden wie Rakeln, Tauchen, Fluten, Schleudern, Sprühen, Bürsten und Streichen auf den Substraten/Formoberflächen applizieren. Zur Verbesserung der Haftung kann es sich in manchen Fällen als vorteilhaft erweisen, das Substrat vor dem Kontaktieren mit verdünnten oder
30 unverdünnten Bindersolen bzw. deren Vorstufen oder anderen Primern zu behandeln.

Das Formtrennmittel bedeckt vorzugsweise alle Flächen der Gussformen, die mit dem teilerschmolzenen bzw. geschmolzenen Metall in Kontakt kommen.

- 5 Der Feststoffgehalt der Schichten kann in Abhängigkeit vom gewählten Beschichtungsverfahren durch Zugabe von Lösemittel oder Wasser eingestellt werden. Für eine Sprühbeschichtung wird gewöhnlich ein Feststoffgehalt zwischen 2 und 70 Gew.-% bevorzugt zwischen 5 und 50 besonders bevorzugt zwischen 10 und
- 10 30 Gew.-% eingestellt. Für andere Beschichtungsverfahren kann selbstverständlich eine anderer Feststoffgehalt eingestellt werden. Ebenso ist die Zugaben von Thixotropierungsmittel bzw. Stellmitteln wie zum Beispiel Cellulosedrivaten möglich.
- 15 Eine isostatische Verdichtung frisch applizierter Trennschichten vor der abschließenden Härtung kann die Packungsdichte weiter erhöhen und damit die Festigkeit und die Lebensdauer der Schicht ebenfalls deutlich erhöhen. Dazu wird das Aufbringen einer weiteren nahezu binderfreien BN-
- 20 Trennschicht empfohlen, die ein Verkleben der noch nicht gehärteten Schicht mit dem umgebenden Medium bei der isostatischen Verdichtung verhindert.

- Der abschließenden Härtung kann eine oder mehrere
- 25 Trocknungsstufen bei Raumtemperatur oder leicht erhöhte Temperatur zum Beispiel in einem Umlufttrockenschrank, durch Beheizung oder Temperierung der Form selbst vorangehen. Bei oxidationsempfindlichen Substraten kann die Trocknung oder nachfolgende Härtung in einer Schutzgasatmosphäre, wie
 - 30 beispielsweise Stickstoff oder Argon, oder im Vakuum erfolgen.

Die thermische Aushärtung erfolgt vorzugsweise durch Wärmebehandlung bei Temperaturen über 50°C vorzugsweise über 200°C und besonders bevorzugt über 300°C.

- 5 Die Wärmebehandlung der Formtrennschichten kann in Öfen, durch Heißgas, durch direkte Gasbeflamung der Formoberflächen, durch direkte oder indirekte IR-Beheizung oder auch in-situ durch Kontaktieren der Formtrennschichten mit dem flüssigen, geschmolzenen oder teilerschmolzenen Gießmetall erfolgen.

10 Die Dicke der hiernach ausgehärteten Formtrennschicht beträgt vorzugsweise 0,5 bis 250 µm, besonders bevorzugt 1 bis 200 µm. Insbesondere bevorzugt wird eine Schichtdicke von 5 bis 20 µm für den Aluminiumdruckguss eingesetzt. Der BN-Gehalt der 15 ausgehärteten Formtrennschicht liegt vorzugsweise im Bereich 20-80%, wobei der jeweils verbleibende Rest durch die Nanopartikel enthaltenden anorganischen Binder gebildet wird.

Beispiele

20 Synthese silikatischer Bindersole:

Beispiel 1:

MTKS; R_{OR} 0,4

- 25 65,5 g MTEOS und 19,1 g TEOS werden gemischt. Eine Hälfte der Mischung wird unter starkem Rühren mit 14,2 g Kieselsol (LEVASIL 300/30) und 0,4 ml konzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht. Nach 5 Minuten wird die zweite Hälfte der Silanmischung zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten 30 weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit ethanolischer Natriumethanolat-Lösung auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Die im Reaktionsverlauf gebildeten Salze werden durch Zentrifugieren abgetrennt.

Beispiel 2:

MTZS; R_{OR} 0,75

65,5 g MTEOS und 19,1 g TEOS werden gemischt. Eine Hälfte der Mischung wird unter starkem Rühren mit 49,7 g 5 Zirkondioxidsuspension mit 60 Gew.-% Feststoffanteil (29,82 g monoklines ZrO_2 (INM; mittlere Partikelgröße: ca. 8 nm) in 19,88 g Wasser) und 0,4 ml konzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht. Nach 5 Minuten wird die zweite Hälfte der Silanmischung zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten 10 weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit ethanolischer Natriumethanolat-Lösung auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Die im Reaktionsverlauf gebildeten Salze werden durch Zentrifugieren abgetrennt.

15 Beispiel 3:

MTKZS; R_{OR} 0,75

Eine Mischung aus 16,4 g MTEOS und 4,8 g TEOS wird mit 14,2 g Levasil 300/30, das zuvor mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH von 7 eingestellt wurde, und 0,2 ml konzentrierter 20 Salzsäure zur Reaktion gebracht. Parallel dazu wird eine Mischung aus 26,2 g MTEOS und 7,7 g TEOS mit 31,8 g einer 50%igen Zirkondioxidsuspension (15,9 g monoklines ZrO_2 (INM; mittlere Partikelgröße: ca. 8 nm) in 15,9 g Wasser) und 0,32 ml konzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht. Nach 10 Minuten 25 werden die beiden Ansätze vereint. Nach weiteren 5 Minuten wird der kombinierte Ansatz mit einer weiteren Silanmischung bestehend aus 42,6 g MTEOS und 12,4 g TEOS zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit ethanolischer Natriumethanolat-Lösung 30 auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Die im Reaktionsverlauf gebildeten Salze werden durch Zentrifugieren abgetrennt.

Beispiel 4:

MTKS-PT; R_{OR} 0,4

65,5 g MTEOS und 19,1 g TEOS werden gemischt und unter starkem Röhren mit 28,4 g Kieselsol (LEVASIL 300/30) und 0,8 ml konzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht. Nach 5 Minuten wird eine weitere Silanmischung - bestehend aus 88,3 g Phenyltriethoxysilan (PTEOS) und 19,1 g TEOS - zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit ethanolischer Natriummethanolat-Lösung auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Die im Reaktionsverlauf gebildeten Salze werden durch Zentrifugieren abgetrennt.

Beispiel 5:

MTKS-PTTnP; R_{OR} 0,4

65,5 g MTEOS und 19,1 g TEOS werden gemischt und unter starkem Röhren mit 28,4 g Kieselsol (LEVASIL 300/30) und 0,8 ml konzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht. Nach 5 Minuten wird eine weitere Silanmischung - bestehend aus 88,3 g Phenyltriethoxysilan, 9,56 g TEOS und 12,1 g Tetra-n-Propoxysilan - zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit ethanolischer Natriummethanolat-Lösung auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Die im Reaktionsverlauf gebildeten Salze werden durch Zentrifugieren abgetrennt.

25 Beispiel 6:

MTKS-PTTEE, R_{OR} 0,4

65,5 g MTEOS und 19,1 g TEOS werden gemischt und unter starkem Röhren mit 28,4 g Kieselsol (LEVASIL 300/30) und 0,8 ml konzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht. Nach 5 Minuten wird eine weitere Silanmischung - bestehend aus 88,3 g Phenyltriethoxysilan, 9,56 g TEOS und 17,6 g Tetra-Ethoxyethoxysilan - zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit

ethanolischer Natriumethanolat-Lösung auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Die im Reaktionsverlauf gebildeten Salze werden durch Zentrifugieren abgetrennt.

5 Herstellung von silikatisch gebundener BN-Schichten:

Beispiel 7:

Herstellung ethanolischer BN-Suspensionen
0,8 kg BN-Pulver (BN E1; Wacker-Chemie GmbH, München) mit einer spezifischen Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, von ca. 12 m²/g und einer Reinheit von 99,0% werden in 1580 g wasserfreiem, vergälltem Ethanol (MEK), in welchem 20 g Polyvinylbutyral (Mowital B 30 T; Hoechst AG, Frankfurt) gelöst ist, eingerührt. Die Suspension wird in einen kühlbaren Rührbehälter gefüllt und mit einem hochtourigen Rotor-Stator-Kreiselhomogenisator (Cavitron CD 1010) für die Dauer von 60 min dispergiert. Die erhaltene Suspension wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur auf einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-% durch Zugabe von 266,7 g wasserfreiem, vergälltem Ethanol verdünnt.

Beispiel 8:

Herstellung der BN/MTKS-Schichte, Massenverhältnis BN: SiO₂ = 2:1
25 25 g MTKS R_{OR} 0,4 Binder wird mit 1,25 g VE-Wasser aktiviert und 1 h gerührt. Danach wird dem Binder 50 g der ethanolischen BN-Suspension aus Beispiel 7 mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% unter Rühren zugemischt. Um den Feststoffgehalt auf 15 Gew.-% einzustellen wird die Suspension mit 75 g Ethanol verdünnt.

Beispiel 9:

Herstellung der BN/MTKS-Schlichte, Massenverhältnis BN: SiO₂ = 1:1

5 50 g MTKS R_{OR} 0.4 Binder wird mit 2.5 g VE-Wasser aktiviert und 1 h gerührt. Danach wird dem Binder 50 g der ethanolischen BN-Suspension aus Beispiel 7 mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% unter Röhren zugemischt. Der Feststoffgehalt der Schlichte (bezogen auf BN) beträgt 30 Gew.-%. Zur besseren Verarbeitbarkeit kann der Feststoffgehalt durch Zugabe von 100 g wasserfreiem Ethanol auf 15 Gew.-% verdünnt werden.

10

Beispiel 10:

Herstellung der BN/MTKZS-Schichten, BN : (SiO₂ + n-ZrO₂) = 2 : 1

15 Massenverhältnis n-ZrO₂-Partikel : SiO₂ -Partikel : 20 : 80 21.4 g MTKZS- R_{OR} 0,75-Binder wird mit 50 g der ethanolischen BN-Suspension aus Beispiel 7 mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% unter Röhren zugemischt. Um den Feststoffgehalt auf 15 Gew.-% einzustellen wird die Suspension mit 78.6 g Ethanol verdünnt.

20

Beispiel 11:

Herstellung der BN/ MTKS-PT; BN : SiO₂ = 1 : 1

25 50 g MTKS-PT R_{OR} 0,4 wird mit 2.5 g VE-Wasser aktiviert und 1 h gerührt. Danach wird der Binder mit 50 g der ethanolischen BN-Suspension aus Beispiel 7 mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% unter Röhren zugemischt. Der Feststoffgehalt der Schlichte (bezogen auf BN) beträgt 30 Gew.-%, er kann durch Zugabe von 100 g wasserfreiem Ethanol auf 15 Gew.-% abgesenkt werden.

30

Herstellung der Al₂O₃/ZrO₂-Bindefase:

Beispiel 12:

nAnZ-Binder (1:1)

Zur Herstellung der Bindefase werden zunächst 100 g Böhmit (Disperal; Fa. Sasol, Hamburg) in 900 g Wasser eingerührt, dabei wird durch sukzessive Zugabe von Essigsäure ein konstanter pH-Wert von 3 eingestellt. Durch Zugabe von Essigsäure wird ein pH-Wert von 3 eingestellt. Die Suspension wurde 24 h gerührt und die groben Agglomerate anschließend durch Sedimentation (48 h) abgetrennt. 11.6 g eines nanodispersen, Y-stabilisierten, oberflächenmodifizierten ZrO₂ Pulvers (INM: IZC4, spezifische Oberflächen von 200 g/cm³, 16 Gew.-% Trioxadekansäure) werden in 128.37 g des Boehmitsols (entsprechend 10 g Al₂O₃) eingerührt und durch Ultraschallbehandlung (Branson Sonifier) für die Dauer von 30 Minuten dispergiert.

15

Beispiel 13:**nAZ-Binder (1:1)**

Zur Herstellung eines ZrO₂-Sols werden 36.86 g Zr-n-Propoxid in Propanol (70 Gew.-%) zusammen mit 16,89 g Essigsäure und 40.5 g deionisiertem Wasser vermischt und für 24 h gerührt (molares Verhältnis: 1:2.5:20). 9.425 g dieses Soles entsprechen 1 g ZrO₂. 28.57 g des Böhmitsols aus Beispiel 12(entsprechen 2 g Al₂O₃) und 18.85g des ZrO₂-Sols (entsprechen 2 g ZrO₂) werden vermischt und für 24 h gerührt.

25

Herstellung von Al₂O₃/ZrO₂ gebundenen BN-Schichten:

Beispiel 14:**Herstellung einer wässrigen BN-Suspension**

30 1 kg BN-Pulver (BN E1, Wacker-Chemie GmbH, München) mit einer spezifischen Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, von ca. 12 m²/g und einer Reinheit von 99,0% werden in 1950 g deionisiertem Wasser, in welchem 50 g Polyvinylpyrrolidon (PVP

K-30, Hoechst AG, Frankfurt) gelöst ist, eingerührt. Die Suspension wird in einen kühlbaren Rührbehälter gefüllt und mit einem hochtourigen Rotor-Stator-Kreiselhomogenisator (Cavitron CD 1010) für die Dauer von 30 min dispergiert. Die erhaltene 5 Suspension wird durch Zugabe von 2 kg VE-H₂O auf einen Feststoffgehalt von 20 Gew.-% verdünnt.

Beispiel 15:

1 kg BN-Pulver (BN E1, Wacker-Chemie GmbH, München) mit einer 10 spezifischen Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, von ca. 12 m²/g und einer Reinheit von 99,0% werden in 1975 g deionisiertem Wasser, in welchem 25 g Polyvinylalkohol (PVA 4/88; Hoechst AG, Frankfurt) gelöst ist, eingerührt. Die 15 Suspension wird in einen kühlbaren Rührbehälter gefüllt und mit einem hochtourigen Rotor-Stator-Kreiselhomogenisator (Cavitron CD 1010) für die Dauer von 30 min dispergiert. Die erhaltene Suspension wird durch Zugabe von 2 kg VE-H₂O auf einen 20 Feststoffgehalt von 20 Gew.-% verdünnt.

Beispiel 16:

Herstellung einer BnAnZ-Schlichte (2:1:1)
Zur Herstellung der Schlichte werden 30 g der wässrigen BN- 25 Suspension aus Beispiel 14, alternativ aus Beispiel 15, (entsprechend 6 g BN) tropfenweise zu 41,99 g des obigen nAnZ-Bindefase zugegeben. Zur besseren Verarbeitung kann durch Zugabe von wässrigem Ammoniak ein pH-Wert im Bereich von 4 - 6 eingestellt werden. Die so erhaltene Schlichte kann mittels 30 gängiger Beschichtungsverfahren auf den Substraten appliziert werden. Nach der Trocknung kann die Formtrennschicht thermisch verdichtet/ausgehärtet werden.

Beispiel 17:

Herstellung einer BAnAnZ-Schlichte

In einem ersten Schritt werden 80 g Al_2O_3 (TM-DAR, Fa. TAI MEI) in 318 g H_2O und 2 g Essigsäure in einer Attritormühle (PE 075 Fa. Netzsch) mit 330 g Mahlkugeln (Al_2O_3 ; 4 – 5mm Durchmesser)

in einem PE-Mahlbecher (+ Rotor) für die Dauer von 2 h bei 700

- 5 Umdrehungen/min dispergiert. Zur Herstellung der Schlichte werden zunächst 35 g der obigen Korund-Suspension (entsprechen: 7 g Al_2O_3) tropfenweise zu 70 g des nAnZ-Binder-Sols gegeben. Zu dieser Mischung wird unter röhren 15 g der wässriger BN-Suspension aus Beispiel 14, alternativ aus Beispiel 15,
- 10 (entsprechend 3 g BN) zugegeben. Zur besseren Verabreitung kann durch Zugabe von wässrigem Ammoniak ein pH-Wert im Bereich von ca. 4 – 6 eingestellt werden, anschließend kann die Schlichte zur Beschichtung mittels Rakeln, Gießen oder Sprühen verwendet werden.

15

Beispiel 18:

Herstellung eine BnAZ-Schlichte

28.57 g Böhmit-Sol (entsprechen 2 g Al_2O_3) werden in 18.85 g des ZrO_2 -Sol eingerührt. Zu dieser Mischung werden 30 g BN-

- 20 Suspension aus Beispiel 14, alternativ aus Beispiel 15, (entsprechen 6 g BN) unter röhren zugegeben Durch Zugabe von wässrigem Ammoniak wird ein pH-Wert im Bereich von ca. 4-5 eingestellt, anschließend kann die Schlichte zur Beschichtung mittels Rakeln, Gießen oder Sprühen verwendet werden.

25

Patentansprüche

1. Schlichte zur Herstellung einer langzeitstabilen
Formtrennschicht enthaltend

5 A) einen anorganischen Binder, der kolloidale anorganische
Partikel auf Basis von Silicium-, Zirkonium- oder
Aluminumoxid oder Böhmit oder deren Gemische,
zusätzliche anorganische Füllstoffe ausgewählt aus der
10 Gruppe enthaltend SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , Y_2O_3 ,
 CeO_2 , SnO_2 , Eisenoxiden und Kohlenstoff sowie
gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält, wobei

15 i) im Falle eines kolloidale anorganische Partikel auf
Basis von Siliciumoxid enthaltenden Binders dieser
weiterhin ein oder mehrere Silane der allgemeinen
Formel (1):



20 worin

25 A jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch
abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der Gruppe
enthaltend Wasserstoff, Halogene,
Hydroxylgruppen und substituierten oder
unsubstituierten Alkoxoy- mit 2 bis 20
Kohlenstoffatomen, Aryloxy- mit 6 bis 22
Kohlenstoffatomen, Alkylaryoxy-, Acyloxy- und
30 Alkylcarbonylgruppen,

R jeweils unabhängig voneinander hydrolytisch
nicht abspaltbare Gruppen ausgewählt aus der

Gruppe enthaltend Alkyl- mit 1 bis 20
Kohlenstoffatomen, Alkenyl- mit 2 bis 20
Kohlenstoffatomen, Alkinyl- - mit 2 bis 20
Kohlenstoffatomen, Aryl- mit 6 bis 22
5 Kohlenstoffatomen, Alkaryl- und
Arylalkylgruppen,

x den Wert 0, 1, 2, 3 mit der Maßgabe, dass bei
mindestens 50% der Stoffmenge der Silane $x \geq 1$
10 ist,

bedeuten, und

unterstöchiometrische Mengen Wasser, bezogen auf
15 die hydrolysierbaren Gruppen der Silankomponente
und

gegebenenfalls ein organisches Lösemittel.

20 oder

ii) im Falle eines an kolloidalen anorganischen
Partikeln auf Basis von Siliciumoxid freien Binders
dieser weiterhin Wasser als Lösemittel

25 enthält und unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses
gegebenenfalls unter Hydrolyse und Kondensation ein
Nanokompositsol ausbildet,

30 B) eine Suspension von Bornitrid-Partikeln in dem
organischen Lösemittel für den Fall, dass der Binder
(i) verwendet wird, oder in Wasser für den Fall, dass
der Binder (ii) verwendet wird,

und

- 5 C) ein organisches Lösemittel für den Fall, dass der Binder (i) verwendet wird, oder Wasser für den Fall, dass der Binder (ii) verwendet wird.

10 2. Schlichte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Suspension von Bornitrid-Partikeln Polyvinylbutyral oder eine Polyacrylsäure für den Fall, dass der Binder (i) verwendet wird, oder ein Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon für den Fall, dass der Binder (ii) verwendet wird, zugesetzt wird.

15 3. Schlichte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen pH-Wert von 3 bis 4 aufweist.

20 4. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Bornitrid einen Partikeldurchmesser kleiner 10 µm und größer 1 µm aufweist.

25 5. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Bornitrid eine hexagonale, grafitartige Kristallstruktur aufweist.

6. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Bornitrid eine nach der BET-Methode gemessene spezifische Oberfläche von 1 bis 100 m²/g aufweist.

30 7. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Bornitrid eine Reinheit von mindestens 98% aufweist.

8. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Bornitrid in der Schlichte deagglomeriert vorliegt.

5

9. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlichen anorganischen Füllstoffe Nanopartikel, welche vorzugsweise einen Teilchendurchmesser von kleiner 300 nm, bevorzugt kleiner 100 nm und besonders bevorzugt kleiner 50 nm aufweisen, von Silicium- oder Zirkoniumoxide oder Böhmit oder Gemische derselben sind.

10

10. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Methyltriethoxysilan, Tetraethoxysilan oder Phenyltriethoxysilan oder deren Gemische als Silane verwendet werden.

15

11. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10; dadurch gekennzeichnet, dass die zur Hydrolyse und Kondensation eingesetzte Wassermenge 0,1 bis 0,9 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolysisierbaren Gruppen beträgt.

20

12. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsverbindungen der Zirkonkomponenten für die kolloidal anorganischen Partikel ein oder mehrere Zirkonoxidprekusoren der Substanzklassen Zirkonalkoxide, Zirkonsalze oder komplexierten Zirkonverbindungen oder kolloidale ZrO₂-Partikel, welche unstabilisiert oder stabilisiert sein können, verwendet werden.

25

30

13. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsverbindungen der Aluminiumkomponenten für die kolloidal anorganischen Partikel Aluminiumsalze, Aluminiumalkoxide, nanoskalige Al₂O₃- oder AlOOH-Partikel in Form von Solen oder Pulvern verwendet werden.

14. Verfahren zur Herstellung einer Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet dass Bornitrid in dem Lösungsmittel in einer Dispergiervorrichtung dispergiert und mit dem anorganischen Binder vermischt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass dem anorganischen Binder Polyvinylbutyral oder eine Polyacrylsäure für den Fall, dass der Binder (i) verwendet wird, oder ein Polyvinylalkohol oder Poylvinylpyrrolidon für den Fall, dass der Binder (ii) verwendet wird, zugesetzt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergiervorrichtung ein Ultra Turrax oder Hochleistungs-Kreiselhomogenisator verwendet wird.

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlichte einen pH-Wert von 3 bis 4 aufweist.

18. Langzeitstabile Formtrennschicht erhältlich aus einer Schlichte gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der ausgehärteten Formtrennschicht 0,5 bis 250 µm aufweist.

19. Formtrennschicht nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur zur thermischen Anbindung oder Verdichtung der Formtrennschicht kleiner 600°C ist.

5 20. Formtrennschicht nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Formtrennschicht durch die Metallschmelze in situ erhalten wird.

10 21. Formtrennschicht nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der BN-Gehalt der ausgehärteten Formtrennschicht 20 bis 80 Gew.-% beträgt.

15 22. Verfahren zur Herstellung einer langzeitstabilen Formtrennschicht nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 zu einer fest haftenden Schicht auf Metall- oder anorganische Nichtmetalloberflächen aufgetragen wird.

20 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Metall- oder anorganische Nichtmetalloberflächen Eisen, Chrom, Kupfer, Nickel, Aluminium, Titan, Zinn und Zink und deren Legierungen, Gusseisen, Stahlguss, Stähle, Bronzen, Messing, Keramiken, Feuerfestmaterialien und Gläser in Form von Folien, Geweben, Blechen, Platten oder Formstücken sind.

25 24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlichte durch Rakeln, Tauchen, Fluten, Schleudern, Sprühen, Bürsten und Streichen auf den die Metall- oder anorganische Nichtmetalloberflächen aufgetragen wird.

25. Verfahren zur Herstellung einer Bornitrid-Partikel
enthaltenden Suspension, dadurch gekennzeichnet, dass
Bornitrid-Partikel in einem organischen Lösungsmittel unter
Zugabe von Polyvinylbutyral oder einer Polyacrylsäure oder
5 in Wasser unter Zugabe eines Polyvinylalkohols oder
Polyvinylpyrrolidon suspensiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B22D17/20 C04B41/45 C04B41/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B22D C04B B22C C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 213 024 A (G.D. BLAKE ET AL.) 19 October 1965 (1965-10-19) claims 3-6 -----	25
X	US 2002/193027 A1 (PPG INDUSTRIES INC.) 19 December 2002 (2002-12-19) paragraph [0157] - paragraph [0161] -----	25
A	EP 0 419 209 A (UNION CARBIDE COATINGS SERVICE TECHNOLOGY CORP.) 27 March 1991 (1991-03-27) cited in the application the whole document -----	25
A	US 4 195 002 A (S.F. RADKE ET AL.) 25 March 1980 (1980-03-25) claims 1-8; examples 1,4,5,10 ----- -/-	25

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2004

Date of mailing of the international search report

20.12.04

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006328

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 47 368 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 20 May 1998 (1998-05-20) cited in the application claims 1-18; example 8 -----	1,7,10, 18,22-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ EP2004/ 006328

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see the Supplemental Sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.



No protest accompanied the payment of additional search fees.

Box III

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claim 25

Method for producing a suspension containing boron nitride particles, using

- a) polyvinyl butyral or polyacrylic acid in an organic solvent, or
- b) polyvinyl alcohol or polyvinyl pyrrolidones in water.

2. Claims 1-24

Washes for producing a mould separating layer with long-term stability containing

- A) an inorganic binder that contains colloidal, inorganic particles, namely
 - (i) also silicon oxide or
 - (ii) no silicon oxide,and
- B) a suspension of boron nitride particles in
- B1) an organic solvent containing colloidal silicon oxide (i) or
- B2) water as solvent, free from colloidal silicon oxide (ii) (claim 1) and
- C) organic solvent in case (i) or
water as solvent in case (ii)

and

method for producing said washes (claim 14); mould separating layer with long-term stability obtainable from said washes (claim 18) and
method for producing said mould separating layer (claim 22).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006328

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 3213024	A 19-10-1965	DE	1594517 A1	06-05-1970
		DE	1234906 B	23-02-1967
		GB	1056042 A	25-01-1967
		GB	1121343 A	24-07-1968
US 2002193027	A1 19-12-2002	NONE		
EP 0419209	A 27-03-1991	US	5007962 A	16-04-1991
		CA	2025582 A1	20-03-1991
		EP	0419209 A2	27-03-1991
		JP	3119067 A	21-05-1991
US 4195002	A 25-03-1980	FR	2431894 A1	22-02-1980
		GB	2027044 A ,B	13-02-1980
		JP	1153244 C	30-06-1983
		JP	55019495 A	12-02-1980
		JP	57048297 B	15-10-1982
		US	4264052 A	28-04-1981
DE 19647368	A 20-05-1998	DE	19647368 A1	20-05-1998
		AT	199132 T	15-02-2001
		AT	200235 T	15-04-2001
		AU	5482598 A	10-06-1998
		AU	5552498 A	10-06-1998
		AU	5552598 A	10-06-1998
		BR	9712956 A	07-12-1999
		BR	9713084 A	28-03-2000
		CA	2271310 A1	28-05-1998
		CN	1236339 A	24-11-1999
		DE	59703003 D1	22-03-2001
		DE	59703318 D1	10-05-2001
		WO	9822648 A2	28-05-1998
		WO	9822536 A2	28-05-1998
		WO	9822241 A2	28-05-1998
		EP	0938405 A2	01-09-1999
		EP	0950039 A2	20-10-1999
		EP	0946313 A2	06-10-1999
		ES	2154063 T3	16-03-2001
		ES	2155707 T3	16-05-2001
		ID	18721 A	07-05-1998
		JP	2001507084 T	29-05-2001
		JP	2001507085 T	29-05-2001
		JP	2001508361 T	26-06-2001
		PL	333455 A1	20-12-1999
		PT	938405 T	30-08-2001
		PT	946313 T	28-09-2001
		US	6287639 B1	11-09-2001
		US	6378599 B1	30-04-2002
		US	6352610 B1	05-03-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EU 2004/006328

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B22D17/20 C04B41/45 C04B41/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B22D C04B B22C C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 213 024 A (G.D. BLAKE ET AL.) 19. Oktober 1965 (1965-10-19) Ansprüche 3-6 -----	25
X	US 2002/193027 A1 (PPG INDUSTRIES INC.) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) Absatz [0157] - Absatz [0161] -----	25
A	EP 0 419 209 A (UNION CARBIDE COATINGS SERVICE TECHNOLOGY CORP.) 27. März 1991 (1991-03-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	25
A	US 4 195 002 A (S.F. RADKE ET AL.) 25. März 1980 (1980-03-25) Ansprüche 1-8; Beispiele 1,4,5,10 ----- -/-	25

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

6. Dezember 2004

20.12.04

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP/2004/006328

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 47 368 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 20. Mai 1998 (1998-05-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-18; Beispiel 8 -----	1,7,10, 18,22-24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006328

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Anspruch: 25

- Verfahren zur Herstellung einer Bornitrid-Partikel enthaltenden Suspension mit
- a) Polyvinylbutyral oder Polyacrylsäure in organischem Lösungsmittel oder
 - b) Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon in Wasser.
-

2. Ansprüche: 1-24

- Schlichte zur Herstellung einer langzeitstabilen Formtrennschicht enthaltend
- A) einen anorganischen Binder, der kolloidale anorganische Partikel, nämlich
 - (i) auch Siliciumoxid oder
 - (ii) kein Siliciumoxid, enthalt, sowie
 - B) eine Suspension von Bornitrid-Partikel in
 - B1) organischem Lösungsmittel enthaltend kolloidales Sicliciumoxid (i) oder
 - B2) Wasser als Lösungsmittel, frei von kolloidalem Siliciumoxid (ii) (Anspruch 1) sowie
 - C) organisches Lösungsmittel im Fall (i) bzw. Wasser als Lösungsmittel im Fall (ii).

sowie:

Verfahren zur Herstellung dieser Schlichte (Anspruch 14); langzeitstabile Formschicht erhältlich aus dieser Schlichte (Anspruch 18);

Verfahren zur Herstellung dieser Formtrennschicht (Anspruch 22).

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP/2004/006328

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3213024	A	19-10-1965	DE	1594517 A1		06-05-1970
			DE	1234906 B		23-02-1967
			GB	1056042 A		25-01-1967
			GB	1121343 A		24-07-1968
US 2002193027	A1	19-12-2002	KEINE			
EP 0419209	A	27-03-1991	US	5007962 A		16-04-1991
			CA	2025582 A1		20-03-1991
			EP	0419209 A2		27-03-1991
			JP	3119067 A		21-05-1991
US 4195002	A	25-03-1980	FR	2431894 A1		22-02-1980
			GB	2027044 A ,B		13-02-1980
			JP	1153244 C		30-06-1983
			JP	55019495 A		12-02-1980
			JP	57048297 B		15-10-1982
			US	4264052 A		28-04-1981
DE 19647368	A	20-05-1998	DE	19647368 A1		20-05-1998
			AT	199132 T		15-02-2001
			AT	200235 T		15-04-2001
			AU	5482598 A		10-06-1998
			AU	5552498 A		10-06-1998
			AU	5552598 A		10-06-1998
			BR	9712956 A		07-12-1999
			BR	9713084 A		28-03-2000
			CA	2271310 A1		28-05-1998
			CN	1236339 A		24-11-1999
			DE	59703003 D1		22-03-2001
			DE	59703318 D1		10-05-2001
			WO	9822648 A2		28-05-1998
			WO	9822536 A2		28-05-1998
			WO	9822241 A2		28-05-1998
			EP	0938405 A2		01-09-1999
			EP	0950039 A2		20-10-1999
			EP	0946313 A2		06-10-1999
			ES	2154063 T3		16-03-2001
			ES	2155707 T3		16-05-2001
			ID	18721 A		07-05-1998
			JP	2001507084 T		29-05-2001
			JP	2001507085 T		29-05-2001
			JP	2001508361 T		26-06-2001
			PL	333455 A1		20-12-1999
			PT	938405 T		30-08-2001
			PT	946313 T		28-09-2001
			US	6287639 B1		11-09-2001
			US	6378599 B1		30-04-2002
			US	6352610 B1		05-03-2002